

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
18. April 2002 (18.04.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/31060 A1

(51) Internationale Patentklassifikation: C09C 1/24, 1/30

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/11127

(22) Internationales Anmeldedatum:
26. September 2001 (26.09.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 49 803.5 9. Oktober 2000 (09.10.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BAYER AKTIENGESellschaft [DE/DE];
51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder: und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DUFF, Daniel-Gordon
(GB/DE); Alte Landsu. 140, 51373 Leverkusen (DE). HO-
HEISEL, Werner [DE/DE]; Gerstenkamp 19, 51061 Köln
(DE). BÜTJE, Kai [DE/DE]; Reichsstr. 6, 47229 Duisburg
(DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGES-
ellschaft; 51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ,
LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN,
MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG,
SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN,
YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

WO 02/31060 A1

(54) Title: COMPOSITE PARTICLES

(54) Bezeichnung: KOMPOSITPARTIKEL

(57) Abstract: The invention relates to improved modifications of inorganic and organic pigments. Depending on the pigment material, said pigments can be used as IR light absorbers or as colorants and cause negligible opacifying of the matrix.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft verbesserte Modifikationen anorganischer und organischer Pigmente, die je nach Pigmentmaterial als IR-Lichtabsorber oder als farbgebendes Mittel eingesetzt werden können und eine vernachlässigbare Trübung der Matrix hervorrufen.

Kompositpartikel

Die vorliegende Erfindung betrifft Kompositpartikel, die wesentlich verbesserte Modifikationen anorganischer und organischer Pigmente darstellen und die je nach Pigmentmaterial als Absorber für sichtbares und/oder infrarotes Licht wirken und des-
5 halb als farbgebendes Mittel und/oder als Infrarot(IR)-Lichtabsorber eingesetzt werden können und eine vernachlässigbare Trübung der Matrix hervorrufen.

Die erfindungsgemäßen Kompositpartikel können in Medien eingesetzt werden, bei denen eine hohe Transparenz, also eine geringe Trübung, wichtig ist, wie z. B. in Klarlacken, Farben, Kunststoffen, Glas oder Beschichtungen aus diesen Materialien. Sie können aber auch zum Abgleich von Farbtönen in nicht transparenten Medien verwendet werden.

Bekannt ist, dass anorganische Pigmente, die in transparenten Systemen eingesetzt werden, eine Größe von unter 10 nm oder von nur wenigen 10 nm haben dürfen, um keine zusätzliche Trübung zu verursachen. Wegen ihres im allgemeinen geringeren Brechungsindex ist diese Grenze bei organischen Pigmenten bei etwas größeren Teilchengrößen angesiedelt, aber auch hier verursachen zu große Pigmente eine Trü-
20 bung. Zusätzlich müssen diese kleinen Partikel – man nennt sie auch „Nanoteilchen“ – sehr gut in der Matrix dispergiert und stabilisiert sein, da eine Agglomeration dieser Teilchen, also eine Ausbildung von Sekundärpartikeln, wiederum zu einer Trübung und oft auch zu einer Farbänderung führt.

Nachteilig bei den bekannten technischen Lösungen dieses Problems ist der hohe zeit- und kostenintensive Aufwand, die Nanoteilchen im erforderlichen Dispergiert-
25 grad in die Matrix einzuarbeiten. Die meist in Form von Pulvern oder Pasten vorliegenden Teilchen werden intensiven Scherkräften ausgesetzt (z. B. durch Mahlung), um die vorhandenen Agglomerate in so kleine Einheiten aufzubrechen, dass die
30 Streuung von Licht durch diese Einheiten und somit auch die Trübung der Matrix (z. B. Lackbindemittel) vernachlässigbar wird. Das Aufbrechen von agglomerierten Nanoteilchen in isolierte Primärpartikel erfordert in der Regel einen wesentlich höheren Aufwand als dies z. B. bei Agglomeraten bestehend aus größeren Primärteilchen

(> 100 nm) der Fall ist. Da jedoch die nahezu vollständige Desagglomeration der Nanoteilchen für eine transparente Farbgebung unbedingt erforderlich ist, wird die schlechte Dispergierbarkeit von herkömmlichen, transparenten Pigmenten zu einem sehr wesentlichen Nachteil für deren Einsatz.

5

Um Transparenz der Matrix beim Einsatz von UV-Licht absorbierenden Pigmenten in Kosmetika zu gewährleisten, wird über die Verteilung der UV-absorbierenden anorganischen Partikel in bzw. auf etwa 300 nm großen dielektrischen Teilchen berichtet, die dann wiederum als Träger in die Matrix eingebracht werden (WO 95/09895). Das Material der großen dielektrischen Teilchen wird entsprechend der
10 benutzten Matrix so ausgewählt, dass sich der Brechungsindex des Compoundteilchens bestehend aus dielektrischem Teilchen und Pigment von dem Brechungsindex der umgebenden Matrix nur noch unwesentlich unterscheidet und so die Transmission im gesamten sichtbaren Teil des Lichtspektrums maximiert wird. Diese Literatur offenbart allerdings nur UV-absorbierende Teilchen wie z. B. TiO_2 oder ZnO . Dabei
15 wurde eine möglichst hohe optische Transmission im Bereich von Wellenlängen über 400 nm angestrebt, was transparente Farbpigmente und solare IR-Absorber zwangsläufig ausschließt.

20 Die meisten Versuche, die Transparenz und Einarbeitbarkeit von transparenten Pigmenten zu verbessern, zielen auf die Dispergierbarkeit der Pigmente. Zum Beispiel wurde berichtet, dass eine verbesserte Dispergierbarkeit von feinen Hämatitpartikeln durch eine organische (JP-A 07 126 018) respektive anorganische (JP-A 05 208 829) Behandlung der Pigmente bzw. Beschichtung der Partikeloberfläche erreicht
25 werden konnte. Durch eine verbesserte Kompatibilität der Partikeloberflächen mit der Matrix bzw. eine Abschirmung der Adhäsionskräfte zwischen den Partikelpartikeln kann der für eine Dispergierung notwendige Aufwand etwas reduziert werden. Bei allen diesen vorgeschlagenen Ansätzen ist allerdings weiterhin eine sehr aufwendige Dispergierung fast bis hin zu Primärpartikelgröße notwendig, um eine
30 transparente, intensive Farbgebung zu erreichen. Bei der Nachbehandlung von Eisenoxid-Hämatit-Partikeln mit u.a. Siliziumdioxid (EP-A 0 997 500) wird einen SiO_2 -Anteil größer als 20% ausdrücklich sogar für unsinnig gehalten, weil die beiden

gewünschten Effekte der Alterungsresistenz bzw. verbesserten Dispergierbarkeit schon mit deutlich weniger Nachbehandlungsmaterial erreicht sein sollen.

Über die Herstellung von geträgerten Partikeln, die auch gefärbt sein können, wird
5 im Zusammenhang mit ihrem Einsatz als heterogene Katalysatoren berichtet (Catal.
Today (1997), 34, 281-305). Es wird dabei auch Eisenoxid-Hämatit, das auf Silici-
umdioxid aufgebracht ist, für den Einsatz als heterogener Katalysator beschrieben
(React. Kinet. Catal. Lett. (1999), 66, 183-18). Über einen möglichen Einsatz als
transparentes Pigment wird allerdings nicht eingegangen, und die Übertragung von
10 Katalysatoreigenschaften auf optische Eigenschaften von Pigmenten in einer Kunst-
stoff- oder Lackmatrix ist in keiner Weise naheliegend.

Um ein Mineral, „Thiviers Earth“ synthetisch nachzustellen, wurde ein Presskuchen
von Eisenoxidpartikeln der Kristallmodifikation Goethit in eine Siliziumdioxiddis-
15 persion eingearbeitet (EP-A 0 947 564). Jedoch war das Ziel dieser Arbeit ein Kom-
posit, in dem die Partikelgröße des Eisenoxids vorzugsweise einen Wert zwischen
0,1 und 1 μm einnimmt. Dabei wurde keine transparente Farbe hergestellt, sondern –
wie dem Fachmann direkt ersichtlich ist – eine Streufarbe. Diese Pigmente wären
somit für die transparente Farbgebung von organischen Matrizen ungeeignet.

20 Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, speziell modifizierte
hochtransparente Kompositpartikel bereitzustellen, die sichtbares und/oder infrarotes
Licht absorbieren und die im Stand der Technik bekannten Nachteile nicht aufwei-
sen. Unter infrarotes(IR) Licht wird hier solches Licht verstanden, das in der Solar-
strahlung jenseits der Sichtbarkeitsgrenze, d. h. im Wellenlängenbereich zwischen
25 ca. 700 nm und ca. 2500 nm enthalten ist.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch solche Kompositpartikel gelöst, die an-
organische und/oder organische Pigmentteilchen mit einer Primärteilchengröße von 1
30 nm bis 100 nm, bevorzugt zwischen 1 nm und 50 nm, enthalten, die auf festen anor-
ganischen oder organischen farblosen Trägerpartikeln einer Primärpartikelgröße von
1 nm bis 200 nm haften, wobei entweder die Pigmentprimärteilchen im wesentlichen
nicht mit anderen Pigmentprimärteilchen agglomeriert sind und zudem in der Regel

auf einem bestimmten Mindestabstand zueinander stehen oder dass eventuell gebildete Agglomerate dieser Pigmentprimärteilchen untereinander kleiner als 100 nm sind, vorzugsweise kleiner als 50 nm, und diese dann auf einem bestimmten Mindestabstand zueinander stehen. Besagter Mindestabstand soll in der Regel mindestens ein Viertel des Partikel- bzw. Agglomeratdurchmessers betragen. Unter Pigment sollen hier und im folgenden solche Partikel verstanden werden, die sichtbares und/oder infrarotes Licht absorbieren.

Es wurde gefunden, dass die Kombination der einzelnen Pigmentteilchen mit einer Primärpartikelgröße von 1 nm bis 100 nm und einem Träger, bestehend aus Agglomeraten von Halbleiteroxid-, Metalloxid- bzw. Polymerpartikeln, mit einer Primärpartikelgröße von 1 nm bis 10 µm, bevorzugt 2 nm bis 500 nm, vorteilhaft ist. Diese Kompositpartikel bestehend aus geträgerten Pigmenten müssen zur Vermeidung einer Trübung nur sehr grob und deshalb mit geringem Aufwand in eine Matrix dispergiert werden, da eine mäßige Agglomeratbildung dieser Trägerpigmente von bis zu wenigen µm Größe nicht zu einer Trübung der Matrix führt und somit toleriert werden kann. Unter einer Matrix versteht man hierbei ein dielektrisches Material wie z. B. ein Klarlack, Farbe, Kunststoff, Glas oder ein Beschichtungsmaterial. Hier wie im folgenden ist die Primärteilchengröße so definiert, dass sie dem Durchmesser einer Kugel mit gleichem Volumen entspricht.

Weiter wurde gefunden, dass eine Umhüllung einzelner Pigmentteilchen mit einer Primärpartikelgröße von 1 nm bis 100 nm mit anderen Primärteilchen bzw. Umhüllungsteilchen bestehend aus Halbleiteroxiden, Metalloxiden oder Polymeren mit einer Gesamtschichtdicke von 1 nm bis 10 µm vorteilhaft ist. Diese mit anderen Partikeln umhüllten Pigmente müssen zur Vermeidung einer Trübung nur sehr grob und deshalb mit geringem Aufwand in eine Matrix dispergiert werden, da eine mäßige Agglomeratbildung dieser umhüllten Pigmente von bis zu einigen µm Größe nicht zu einer Trübung der Matrix führt und somit toleriert werden kann. Unter einer Matrix versteht man hierbei ein dielektrisches Material wie z. B. ein Klarlack, Farbe, Kunststoff, Glas oder ein Beschichtungsmaterial.

Die Trägerpartikel oder die Hüllen um die Pigmentteilchen wirken somit als Abstandshalter für die optisch aktiven, bis zu wenigen zehn Nanometer großen Pigmentkerne, um diese elektromagnetisch zu entkoppeln. Bei einer solchen Entkopplung wird somit auch durch eine Agglomeration der Trägerteilchen bzw. der umhüllten Teilchen keine wesentliche Lichtstreuung hervorgerufen. Eine weitere Voraussetzung für die Reduzierung der Lichtstreuung durch die geträgerten oder umhüllten Pigmente ist, dass das Material des Trägers oder der Hülle einen ähnlichen Brechungsindex wie die umgebende Matrix besitzt. In den meisten Materialkombinationen zwischen Träger bzw. Hülle und Pigment sollte das Material des Trägers sogar einen noch niedrigeren und in einigen wenigen Fällen einen etwas höheren Brechungsindex als die umgebende Matrix besitzen. In allen Fällen ergibt sich ein mittlerer Brechungsindex für das geträgerte oder umhüllte Pigment, der nur noch einen geringfügigen Unterschied zum Brechungsindex der umgebenden Matrix aufweist, wodurch die Lichtstreuung weiter minimiert wird.

Gegenstand der Erfindung sind daher Kompositpartikel, die anorganische und/oder organische Pigmentteilchen mit einer durchschnittlichen Primärteilchengröße von 1 nm bis 100 nm, bevorzugt zwischen 1 nm und 50 nm, enthalten, die auf festen anorganischen oder organischen farblosen Trägerpartikeln einer Primärpartikelgröße von durchschnittlich 1 nm bis 200 nm haften, dadurch gekennzeichnet, dass die Pigmentprimärteilchen nicht wesentlich mit anderen Pigmentprimärteilchen agglomeriert sind und in der Regel auf einem bestimmten Mindestabstand zueinander stehen, wobei dieser Abstand in der Regel ein Viertel des Pigmentprimärpartikeldurchmessers betragen soll.

Gegenstand der Erfindung sind weiterhin Kompositpartikel, die Pigmentteilchen mit einer durchschnittlichen Primärpartikelgröße von 1 nm bis 100 nm enthalten, bevorzugt 1 nm bis 50 nm, die mit anderen Primärteilchen, auch Umhüllungsteilchen genannt, oder mit einer festen anorganischen oder organischen Schicht umhüllt sind, wobei die Schichtdicke der Hülle in der Regel mindestens ein Achtel des Pigmentprimärpartikeldurchmessers betragen soll.

Gegenstand der Erfindung sind weiterhin Kompositpartikel, die Agglomerate von anorganischen und/oder organischen Pigmentteilchen mit einer durchschnittlichen Primärteilchengröße von 1 nm bis 100 nm, bevorzugt zwischen 1 nm und 50 nm, enthalten. Besagte Agglomerate haften auf festen anorganischen oder organischen farblosen Trägerpartikeln mit einer durchschnittlichen Primärpartikelgröße von 1 nm bis 200 nm und sind dadurch gekennzeichnet, dass sie untereinander im Durchschnitt kleiner als 100 nm sind, vorzugsweise kleiner als 50 nm, und in der Regel auf einem bestimmten Mindestabstand zueinander stehen, wobei dieser Abstand in der Regel ein Viertel des Agglomeratdurchmessers betragen soll.

10

Gegenstand der Erfindung sind weiterhin Kompositpartikel, die Agglomerate aus anorganischen und/oder organischen Pigmentteilchen mit einer Primärteilchengröße von durchschnittlich 1 nm bis 100 nm, bevorzugt zwischen 1 nm und 50 nm, enthalten. Besagte Agglomerate sind im Durchschnitt kleiner als 100 nm, vorzugsweise kleiner als 50 nm, die mit einer festen oder partikulären, anorganischen oder organischen Schicht umhüllt sind, wobei die Gesamtschichtdicke der Hülle in der Regel mindestens ein Achtel des Agglomeratdurchmessers beträgt.

15

Gegenstand der Erfindung sind weiter Kompositpartikel, wie im vorigen beschrieben, die aber Kombinationen verschiedener Typen von Pigmentpartikeln, Trägerpartikeln und/oder Umhüllungspartikeln enthalten.

20

Außerdem sind Gegenstände der Erfindung transparente fargebende und/oder transparente IR-absorbierende Beschichtungsmaterialien bestehend aus den Kompositpartikeln, die in einem Klarlack (z. B. Polyester-, Acryl-, Alkydharz-, Chlorkautschuk-, Epoxidharz-, Acrylharz-, Öl-, Nitro-, Polyester-, Polyurethanlacke sowie Kombinations-Lacke auf Cellulosenitrat- und Alkydharz-Basis), Kunststoff oder Glas eingearbeitet sind.

25

Außerdem sind Gegenstände der Erfindung transparent eingefärbte und/oder transparente IR-absorbierende Werkstoffe bestehend aus einem Kunststoff (z. B. Polycarbonat, Polyamid, Polyethylen, Polypropylen, Polymethacrylat, Polymethylmethacrylat,

30

Polyurethan, Polyethylenterephthalat, Polystyrol, Styrolacrylnitril) oder Glas, in dem die erfindungsgemäßen Kompositpartikel eingearbeitet sind.

- 5 Unter den Begriff anorganische Pigmente fallen Metalle wie z. B. Cu, Ag, Au, Pt, Pd, Co oder Legierungen dieser Elemente, Halbleiter wie z. B. Si und alle Oxide, Nitride, Phosphide und Sulfide von Metallen und Halbleitern sowie andere Stoffe wie z.B. Aluminate, insbesondere Eisenoxide und -oxidhydroxide, Chromoxide, Cadmiumsulfid, Cadmiumselenid, Cadmiumsulfoselenid, Bismutvanadat, Chromatpigmente, Ultramarinpigmente, Eisenblaupigmente und Mischphasenpigmente, z.B.
- 10 dotierte Rutilpigmente. Unter den Begriff anorganische Pigmente fallen ebenso auch dotierte Materialien wie z. B. Zinn-dotiertes Indiumoxid, Aluminium-dotiertes Zinkoxid, Antimon-dotiertes Zinnoxid, Fluor-dotiertes Zinnoxid oder metall-dotiertes Siliciumoxid.
- 15 Im Sinne der Erfindung als anorganisches Pigment geeignete Materialien sind auch anorganische Materialien, deren Kristallgitter (Wirtsmaterial) mit solchen Fremdionen dotiert ist, so dass das Material fluoresziert. Hierunter zählen insbesondere alle Materialien und Materialklassen, die als sogenannte Phosphore in Leuchtschirmen oder Fluoreszenzlampen Verwendung finden und wie sie in Ullmann's Encyclopedia
- 20 of Industrial Chemistry, WILEY-VCH, 6th edition, 1999 Electronic Release, Kapitel „Luminescent Materials: 1. Inorganic Phosphors“ genannt sind. Im Sinne der Erfindung als anorganisches Pigment geeignete Materialien sind somit solche Materialien des Typs XY:A zu zählen, wobei X ein Kation aus einem oder mehreren Elementen der Hauptgruppen 1a, 2a, 3a, 4a, der Nebengruppen 2b, 3b, 4b, 5b, 6b, 7b oder der
- 25 Lanthaniden des Periodensystems ist, Y entweder ein mehratomiges Anion aus einem oder mehreren Element(en) der Hauptgruppen 3a, 4a, 5a, der Nebengruppen 3b, 4b, 5b, 6b, 7b und/oder 8b sowie Element(en) der Hauptgruppen 6a und/oder 7 oder ein einatomiges Anion aus der Hauptgruppe 5a, 6a oder 7a des Periodensystems ist und A das Dotierungsmaterial aus Anionen aus einem oder mehreren Elementen der
- 30 Lanthaniden und/oder Elementen der Hauptgruppen 1a, 2a und/oder Al, Cr, Ti, Mn, Ag, Cu, As, Nb, Nd, Ni, Ti, In, Sb, Ga, Si, Pb, Bi, Zn, Co ist. Die Konzentration des Dotierungsmaterials im Wirtsgitter beträgt zwischen 10^{-5} mol% und 50 mol%, bevor-

zugt zwischen 0,01 mol% und 30 mol%, besonders bevorzugt zwischen 0,1 mol% und 20 mol%.

Unter der Materialklasse der fluoreszierenden Pigmentteilchen werden bevorzugt
 5 Sulfide, Selenide, Sulfoselenide, Oxysulfide, Borate, Aluminate, Gallate, Silikate, Germanate, Phosphate, Halophosphate, Oxide, Arsenate, Vanadate, Niobate, Tantallate, Sulfate, Wolframate, Molybdate, Alkalihalogenide sowie andere Halogenide oder Nitride als Wirtsmaterialien für die fluoreszierenden Pigmentteilchen verwendet. Beispiele für diese Materialklassen sind zusammen mit den entsprechenden Dotierungen in der folgenden Liste angegeben (Materialien des Typs B:A mit B =
 10 Wirtsmaterial und A = Dotierungsmaterial):

LiI:Eu; NaI:Ti; CsI:Ti; CsI:Na; LiF:Mg; LiF:Mg,Ti; LiF:Mg,Na; KMgF₃:Mn; Al₂O₃:Eu; BaFCl:Eu; BaFCl:Sm; BaFBr:Eu; BaFCl_{0,5}Br_{0,5}:Sm; BaY₂F₈:A (A = Pr, Tm, Er, Ce); BaSi₂O₅:Pb; BaMg₂Al₁₆O₂₇:Eu; BaMgAl₁₄O₂₃:Eu; BaMgAl₁₀O₁₇:Eu; BaMgAl₂O₃:Eu; Ba₂P₂O₇:Ti; (Ba,Zn,Mg)₃Si₂O₇:Pb; Ce(Mg,Ba)Al₁₁O₁₉; Ce_{0,65}Tb_{0,35}MgAl₁₁O₁₉:Ce,Tb; MgAl₁₁O₁₉:Ce,Tb; MgF₂:Mn; MgS:Eu; MgS:Ce; MgS:Sm; MgS:(Sm,Ce); (Mg,Ca)S:Eu; MgSiO₃:Mn; 3,5MgO-0,5MgF₂-GeO₂:Mn; MgWO₄:Sm; MgWO₄:Pb; 6MgO-As₂O₅:Mn; (Zn,Mg)F₂:Mn; (Zn₄Be)SO₄:Mn; Zn₂SiO₄:Mn; Zn₂SiO₄:Mn,As; ZnO:Zn; ZnO:Zn,Si,Ga; Zn₃(PO₄)₂:Mn; ZnS:A (A = Ag, Al, Cu); (Zn,Cd)S:A (A = Cu, Al, Ag, Ni); CdBO₄:Mn; CaF₂:Mn; CaF₂:Dy; CaS:A (A = Lanthanide, Bi); (Ca,Sr)S:Bi; CaWO₄:Pb; CaWO₄:Sm; CaSO₄:A (A = Mn, Lanthanide); 3Ca₃(PO₄)₂-Ca(F,Cl)₂:Sb,Mn; CaSiO₃:Mn,Pb; Ca₂Al₂Si₂O₇:Ce; (Ca,Mg)SiO₃:Ce; (Ca,Mg)SiO₃:Ti; 2SrO-6(B₂O₃)-SrF₂:Eu; 3Sr₃(PO₄)₂-CaCl₂:Eu; A₃(PO₄)₂-AlCl₂:Eu (A = Sr, Ca, Ba); (Sr,Mg)₂P₂O₇:Eu; (Sr,Mg)₃(PO₄)₂:Sn; SrS:Ce; SrS:Sm,Ce; SrS:Sm; SrS:Eu; SrS:Eu,Sm; SrS:Cu,Ag; Sr₂P₂O₇:Sn; Sr₂P₂O₇:Eu; Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu; SrGa₂S₄:A (A = Lanthanide, Pb); SrGa₂S₄:Pb; Sr₃Gd₂Si₆O₁₈:Pb,Mn; YF₃:Yb,Er; YF₃:Ln (Ln = Lanthanide); YLiF₄:Ln (Ln = Lanthanide); Y₃Al₅O₁₂:Ln (Ln = Lanthanide); YAl₃(BO₃)₃:Nd,Yb; (Y,Ga)BO₃:Eu;

(Y,Gd)BO₃:Eu; Y₂Al₃Ga₂O₁₂:Tb; Y₂SiO₅:Ln (Ln = Lanthanide); Y₂O₃:Ln (Ln = Lanthanide); Y₂O₂S:Ln (Ln = Lanthanide); YVO₄:A (A = Lanthanide, In); Y(P,V)O₄:Eu; YTaO₄:Nb; YAlO₃:A (A = Pr, Tm, Er, Ce); YOCl:Yb,Er; LnPO₄:Ce,Tb (Ln = Lanthanide oder Mischungen von Lanthaniden); LuVO₄:Eu; GdVO₄:Eu; Gd₂O₂S:Tb; GdMgB₃O₁₀:Ce,Tb; LaOBr:Tb; La₂O₂S:Tb; LaF₃:Nd,Ce; BaYb₂F₈:Eu; NaYF₄:Yb,Er; NaGdF₄:Yb,Er; NaLaF₄:Yb,Er; LaF₃:Yb,Er,Tm; BaYF₅:Yb,Er; Ga₂O₃:Dy; GaN:A (A = Pr, Eu, Er, Tm); Bi₄Ge₃O₁₂; LiNbO₃:Nd,Yb; LiNbO₃:Er; LiCaAlF₆:Ce; LiSrAlF₆:Ce; LiLuF₄:A (A = Pr, Tm, Er, Ce); Li₂B₄O₇:Mn, SiO_x:Er,Al (0 ≤ x ≤ 2).

Als Materialien für den Träger oder die Umhüllungsteilchen kommen solche Oxide, Fluoride, Chloride von Metallen und Halbleitern sowie z.B. Aluminosilicate oder auch Polymere infrage, die im sichtbaren Spektralbereich im wesentlichen transparent sind.

Der Begriff Volumenkonzentration bezieht sich auf den Anteil des Pigmentvolumens an dem Gesamtvolumen der festen Phase der Kompositpartikel. Das Gesamtvolumen ist das Volumen des Pigments plus das des Trägermaterials aber ohne eventuelle Leerräume im Komposit.

In einer bevorzugten Ausführungsform liegen nichtmetallische Pigmente in einer Volumenkonzentration von 1 % - 60% und metallische Pigmente bei 1 % - 40% bezogen auf Pigment/Träger-Komposit bzw. Pigment/Träger-Komposit vor. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform liegen nichtmetallische Pigmente in einer Volumenkonzentration von 10 % - 50% und metallische Pigmente bei 5 % - 20% bezogen auf Pigment/Träger-Komposit vor.

In einer bevorzugten Ausführungsform liegen nichtmetallische Pigmente in einer Volumenkonzentration von 1 % - 60% und metallische Pigmente bei 1 % - 40% bezogen auf das Hüllpigment-Komposit vor. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform liegen nichtmetallische Pigmente in einer Volumenkonzentration von 10 % - 50% und metallische Pigmente bei 5 % - 20% bezogen auf das Hüllpigment-Komposit vor.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform besitzen die Trägerpartikel oder das Hüllmaterial einen im sichtbaren Spektralbereich reellen Brechungsindex, der zwischen 1,3 und 1,9 liegt. Besonders vorteilhaft ist beispielsweise die Verwendung von Siliciumdioxid als Trägermaterial oder Hüllmaterial.

Im idealen Fall ist der Brechungsindex des Komposits aus Pigment- und Trägerpartikeln gleich dem der Matrix, in der die Kompositpartikel zum Zwecke der Farbgebung eingearbeitet werden. In diesem besonders bevorzugten Ausführungsform besitzt die Volumenkonzentration des Pigments bezogen auf den Pigment/Träger-Komposit annähernd einen Wert, der sich aus der folgenden mathematischen Beziehung entnehmen läßt:

$$C_{vol} \approx (N_{ma} - N_U) / (N_{pi} - N_U)$$

Dabei ist C_{vol} die Volumenkonzentration des Pigments bezogen auf den Pigment/Träger-Komposit, N_{ma} der Brechungsindex der Matrix, in der der Komposit eingebettet ist, N_U der Brechungsindex des Trägermaterials und N_{pi} der Brechungsindex des Pigments. Unter Brechungsindex wird hier jeweils der Realteil desselben verstanden.

Der Brechungsindex des Komposits darf allerdings geringfügig, vorzugsweise um nicht mehr als 0,3 Einheiten, von dem der umgebenden Matrix abweichen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sind die zulässigen Agglomerate des Träger-Pigment-Komposits bzw. Pigment/Umhüllungsteilchen-Komposit kleiner als 50 µm, besonders bevorzugt kleiner als 10 µm, ganz besonders bevorzugt kleiner als 2 µm, um mit bloßem Auge sichtbare Stippen zu vermeiden und einen homogenen Farbeindruck bzw. Infrarotabsorption zu gewährleisten.

In einer weiteren möglichen Ausführungsform kann der Komposit mittels anorganischer oder organischer Nachbehandlung an der Oberfläche modifiziert sein, so dass die Dispergierbarkeit des Komposits in der Matrix verbessert wird.

Beispiele:**Beispiel 1**

- 5 Um die vorteilhafte Wirkung der erfindungsgemäßen Kompositpartikel zu demonstrieren, wurden Eisenoxid-Nanoteilchen (Hämatit) mit einer Größe von etwa 10 nm, die auf Siliziumdioxidpartikel aufgebracht worden sind, verwendet. Diese Teilchengröße wurde anhand von elektronenmikroskopischen Untersuchungen bestimmt.
- 10 Herstellung der Trägerpigmente:
Zur Herstellung eines Eisenoxidsols wurden 2,7 g Eisen-(III)-chlorid ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) in 50 ml destilliertem Wasser gelöst. Ein weiteres Volumen von 450 ml destillierten Wassers wurde bis zum Sieden erhitzt und in der Siedehitze die frische Eisen-(III)-chloridlösung tropfenweise (weniger als 2 ml/min) unter sehr intensivem Rühren
- 15 zugesetzt. Anschließend wurde die Lösung noch 10 Minuten lang am Sieden gehalten und dann abgekühlt. Dabei entstehen in Wasser dispergierte Nanopartikel aus Eisen-(III)-oxid der Kristallform Hämatit. Zur Aufbringung dieser Eisenoxidpartikel auf Siliziumdioxidträger wurden 200 ml destilliertes Wasser vorgelegt und 3.2 g Siliziumdioxidpartikel (Aerosil® 200, Degussa, DE) darin dispergiert. Um den Dispergierzustand zu verbessern wurde die Vordispersion mit einem Ultraschallfänger behandelt (200 W, 5 Min). Anschließend wurde das Eisenoxidsol zur Siliziumdioxiddispersion unter Rühren zugegeben, Natriumhydroxidlösung bis zum Erreichen eines pH-Werts von 3,5 hinzu gegeben und die Mischung noch 5 Minuten gerührt. Durch Zentrifugation wurde der Feststoff abgetrennt und anschließend bei 80°C im Vakuumtrockenschrank über mehrerer Stunden getrocknet.
- 25

Prüfung der Farbeigenschaften der Kompositpartikel:

- Es wurde eine Lackschicht auf folgende Weise hergestellt. Der Basis-Lack bestand aus einer Mischung aus 3500,0 g des Alkydharzes Alkydal® F 48 (55% Trockenrückstand in 38:7 Testbenzin : Xylol; Bayer AG, DE), 385,0 g Solventnaphta 100, 28,8 g 2-Butanonoxim, 55 % in Testbenzin und 96,3 g Ethylglykolacetat. Zur Dispergierung wurde ein Schüttler (Olbrich Farbenmischer nm 5000) eingesetzt. Als Mahlgar-
- 30 nitur wurde eine 100 ml Weithalsglasflasche (rund) benutzt. Es wurden 50,0 g

- Al₂O₃-Kugeln mit d = 1,6 mm - 2,5 mm verwendet. 40,0 g der oben genannten Basis-Lack-Mischung (ca. 48 % Trockenrückstand), die Trockenstoffe, 0,38 g Octa-Soligen Blei mit 24 % Pb; 0,10 g Octa-Soligen Kobalt mit 6 % Co (alle Borchers GmbH, Monheim, DE) und eine Menge Kompositpartikel wurden in die Mahlgarnitur (100 ml Weithalsglasflasche, rund) zugegeben, so dass eine Konzentration von Hämatit entsprechend 1 Gew.-% bezogen auf den trockenen Lack eingestellt wurde. Die Mischung wurde anschließend 3 Stunden dispergiert. Die Trockenstoffe wurden unmittelbar vor der Dispergierung zugegeben.
- 10 Die fertig dispergierten Lacke wurden über Einwegsiebe mit ca. 280 µm Maschenweite filtriert. Zur Beurteilung der Pigmente wurden die dispergierten Lacke mit einer Lackhantel (Spalthöhe je nach Anforderung) auf Schwarz-Weiß Kacheln (Opalglaskacheln) aufgezogen. Die Trocknung erfolgt einen Tag bei Raumtemperatur und anschließend 1 h bei 65 °C im Trockenschrank. Es wurden diffuse Reflexionsspektren im ultravioletten sowie sichtbaren Spektralbereich aufgenommen.

Abbildungen 1 und 2 demonstrieren die vorteilhaften Eigenschaften des oben beschriebenen Lacks auf Basis der erfindungsgemäßen Kompositpartikel. Die Abbildungen zeigen die diffuse Reflexion der Lackaufstriche auf der schwarzen und weißen Unterlage als Funktion der Wellenlänge.

Die Reflexion durch diesen Lack auf der schwarzen Unterlage (Abb. 1) ist nahezu unabhängig von der Wellenlänge und variiert lediglich zwischen 0,6 % und 1,8 % im Bereich zwischen 400 nm und 800 nm. Auf der weißen Unterlage (Abb. 2) steigt die Reflexion von unter 1 % bei einer Wellenlänge von 400 nm auf über 75 % bei 760 nm. Dies zeigt das geringe Streu- und hohe Absorptionsvermögen des Lacks, das die erfindungsgemäßen Kompositpartikel enthält

Das aus geträgertem Pigment bestehende Komposit liegt in dieser Lackschicht in einem schlecht dispergierten Zustand vor. Elektronenmikroskopische Aufnahmen (Abb. 3) zeigen, dass Agglomerate im Größenbereich von bis zu einigen Mikrometern vorhanden sind. Bei ungeträgerten Pigmenten führen solche Agglomerate unabhängig von einer unerwünschten Trübung (s. Vergleichsbeispiel).

Der vorteilhafte Farbeindruck der geträgerten Pigmente selbst bei schlechtem Dispergierzustand wird anhand von CIELAB-Werten, die mit dem Farbmessgerät Lambda 900 der Fa. Perkin Elmer gemessen wurden, deutlich gemacht (s. Tabelle).

5

CIELAB-Parameter	Hämatitpigment, geträgert auf Aerosil
L*	65
a*	38
b*	72
x	0,55
y	0,41

Beispiel 2

Um die vorteilhafte Wirkung der erfindungsgemäßen Kompositpartikel zu demonstrieren, wurden Eisenoxid-Nanoteilchen (Hämatit) mit einer Größe von etwa 10 nm, die auf Siliziumdioxidpartikel aufgebracht worden sind, verwendet. Diese Teilchengröße konnte anhand von elektronenmikroskopischen Untersuchungen bestimmt werden.

Herstellung der Komposits:

Die Herstellung der Eisenoxiddispersion erfolgte wie in Beispiel 1 beschrieben.

Zur Aufbringung dieser Eisenoxidpartikel auf Siliziumdioxidträger wurden 190 ml destillierten Wassers vorgelegt und eine Dispersion von 10,7 g einer Dispersion von Siliziumdioxidpartikeln (Levasil® 300/30 (Bayer AG, Leverkusen, DE)) eingemischt. Anschließend wurde das Eisenoxidsol zur Siliziumdioxiddispersion unter Rühren zugegeben, Natriumhydroxidlösung bis zum Erreichen eines pH-Werts von 3,5 hinzugegeben und die Mischung noch 5 Minuten gerührt. Durch Zentrifugation wurde der Feststoff getrennt und anschließend bei 80°C im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Die Prüfung der Farbeigenschaften des Pigments erfolgte wie bereits in Beispiel 1 beschrieben wurde.

Abbildungen 4 und 5 demonstrieren die vorteilhaften Eigenschaften des oben beschriebenen Lacks auf Basis des erfindungsgemäßen Kompositpartikel. Die Abbildungen zeigen die diffuse Reflexion der Lackaufstriche auf der schwarzen und weißen Unterlage als Funktion der Wellenlänge.

Die Reflexion durch diesen Lack auf der schwarzen Unterlage (Abb. 4) ist unabhängig von der Wellenlänge und liegt bei unter 1 % im Bereich zwischen 400 nm und 800 nm. Auf der weißen Unterlage (Abb. 5) steigt die Reflexion von unter 1 % bei einer Wellenlänge von 400 nm auf über 75 % bei 720 nm. Dies zeigt das geringe Streu- und hohe Absorptionsvermögen des Lacks basierend auf Kompositpartikel die geträgertes Eisenoxidpigment enthalten.

Die das geträgerte Pigment enthaltenden Kompositpartikel liegen in dieser Lack-schicht selbst in einem schlecht dispergierten Zustand vor. Elektronenmikroskopische Aufnahmen (Abb. 6) zeigen, dass Agglomerate im Größenbereich von bis zu einigen Mikrometern vorhanden sind. Im Falle von ungeträgertem Pigment führen solche Agglomerate unabdingbar zu einer unerwünschten Trübung (s. Vergleichsbeispiel).

Der vorteilhafte Farbeindruck der geträgerten Pigmente wird anhand von CIELAB-Werten, die mit dem Farbmessgerät Lambda 900 der Fa. Perkin Elmer gemessen wurden, deutlich gemacht (s. Tabelle).

CIELAB-Parameter	Hämatitpigment, geträgert auf Levasil
L*	58
a*	39
b*	76
x	0,56
y	0,42

Beispiel 3

40 g der kationisch eingestellten Siliziumoxiddispersion Levasil® 200S (Bayer AG, DE) wurden vorgelegt. Dazu wurden 75 g einer Dispersion von Pigmentnanopartikeln, Bayscript® Magenta VPSP 20015 (Bayer AG, DE) mit einem Pigmentgehalt von 4 Gew.-% unter Rühren schnell hinzugegeben. Der Feststoff wurde anschließend abfiltriert, gewaschen und bei 80°C getrocknet. Das so gewonnene Magenta-Siliziumdioxid-Kompositpulver wurde dann einer Trockenmahlung ausgesetzt. Verwendet wurde eine Pulverisette® 2 (Fritsch GmbH, Idar-Oberstein, DE). Die Mühle arbeitet nach dem Prinzip einer Mörsermühle. Die Mahlgarnitur, Reibschale und das Pistill sind aus Achat. Das Pistill wird durch Verschieben des Gewichtes auf dem Hebelarm mit dem höchsten Druck belastet. Gewicht und Hebelarm schließen dabei bündig ab. Die Drehzahl der Reibschale betrug 70 min^{-1} (bei 50 Hz Netzfrequenz). Die Reibschale hat einen inneren Durchmesser von 150 mm. Das Pistill hat einen Durchmesser von 70 mm. Der Kunststoffabstreifer wurde nach Anweisung des Mühlenherstellers so eingestellt, daß das Mahlgut von der Wand unter das Pistill geschoben wurde. Es wurden 2,0 g Pigment eingewogen. Die Mahldauer betrug 30 Minuten.

Prüfung der Farbeigenschaften der Kompositpartikel:

Es wurde eine Lackschicht auf folgende Weise hergestellt: Der Basis-Lack bestand aus einer Mischung von 3500,0 g Alkydharz Alkydal® F 48 (55% Trockenrückstand in 38:7 Testbenzin:Xylol; Bayer AG, DE), 385,0 g Solventnaphta 100, 28,8 g 2-Butanonoxim, 55 Gew.-% in Testbenzin, und 96,3 g 1-Methoxy-2-Propylacetat. Die Dispergierung erfolgte in einer Kugelmühle (Planeten-Schnellmühle PM 4 (Retsch GmbH & Co. KG, Haan, DE). Der Bewegungsablauf der Mühle kann folgendermaßen beschrieben werden: Bis zu vier Mahlbehälter (Planeten) rotieren um einen gemeinsamen Mittelpunkt. Der Radius der Kreisbahn bis zur Mitte der Mahlbehälter beträgt ca. 15 cm. Zusätzlich rotieren die Mahlbehälter (Planeten) in gegenläufiger Drehrichtung bei jedem Umlauf um den Mittelpunkt (Sonne) ca. 1,2 mal um ihre eigene Hochachse. Die Drehzahl der Mühle beträgt 250 min^{-1} . Es wurden 10 Achatkugeln mit $d = 15 \text{ mm}$ und 80 Achatkugeln mit $d = 10 \text{ mm}$ verwendet. 100,0 g der oben genannten Basis-Lack-Mischung (ca. 48 % Trockenrückstand), die Trok-

kenstoffe (0,94 g-Octa-Soligen Blei mit 24 % Pb; 0,25 g-Octa-Soligen Kobalt mit 6 % Co (Borchers GmbH, Monheim, DE) und eine Menge Kompositpartikel wurden in die Mahlgarnitur (250 ml Achatmahlbehälter) zugegeben, so dass eine Konzentration von Kompositpartikel entsprechend 13 Gew.-% bezogen auf den trockenen Lack eingestellt wurde. Das Ganze wurde anschließend 4 Stunden dispergiert. Die Trok-

5 eingestellten Lacke wurden unmittelbar vor der Dispergierung zugegeben. Die fertig dispergierten Lacke wurden über Einwegsiebe mit ca. 400 µm Maschenweite filtriert.

Zur Beurteilung der Kompositpartikel wurde der dispergierte Lack mit einer Lack-

10 hantel auf einem nicht saugfähigen schwarz – weiß - Karton aufgestrichen (Nassschichtdicke = 120 µm). Der lackierte Karton (Aufstrich) wurde dann mindestens 12 h bei Raumtemperatur getrocknet.

Abbildungen 7 und 8 demonstrieren die vorteilhaften Eigenschaften des oben be-

15 schriebenen Lacks auf Basis der erfindungsgemäßen Kompositpartikel. Es zeigt die diffuse Reflexion der Lackaufstriche auf der schwarzen und weißen Unterlage als Funktion der Wellenlänge.

Die Reflexion durch diesen Lack auf der schwarzen Unterlage (Abb. 7) ist gering

20 abhängig von der Wellenlänge und liegt bei unter 3,2 % im Bereich zwischen 400 nm und 800 nm. Auf der weißen Unterlage (Abb. 8) steigt die Reflexion von ca. 1 % bei einer Wellenlänge von 560 nm auf ca. 12 % bei 420 nm und auf über 90 % bei 750 nm. Diese Ergebnisse zeigen das geringe Streu- und hohe Absorptionsvermögen des hochtransparenten Lacks basierend auf den Kompositpartikeln, die aus

25 geträgertem organischen Magentapigment bestehen.

Beispiel 4

Aus FeSO_4 -Lösung wurde nach Stand der Technik (DE-A 2 508 932, US-A 2 558 304) durch Fällung mit Natronlauge in Gegenwart von Glykolsäure und anschließende Oxidation mit Luft ein transparentes, gelbes Eisenoxidgepigment der α -FeOOH-Modifikation mit einer spezifischen Oberfläche nach BET von ca. 110 m²/g

hergestellt. Das Pigment wurde abfiltriert, salzfrei gewaschen und der Filterkuchen mit vollentsalztem (VE-)Wasser auf 28,2 g FeOOH/l verdünnt. Die Suspension hatte einen pH-Wert von 3,5.

- 5 Kieselsoil Levasil 300, ca. 30 Gew.% SiO₂ (Handelsprodukt der Bayer AG, DE), wurde mit VE-Wasser auf 31,5 g SiO₂/l verdünnt. Die Dispersion hatte einen pH-Wert von 10,3.

- 10 In einem Becherglas wurden 100 ml VE-Wasser vorgelegt und je 15 g FeOOH und SiO₂ in Form der genannten verdünnten Dispersionen innerhalb einer Stunde bei Raumtemperatur mittels zweier Schlauchpumpen unter Rühren gleichzeitig zudosiert. Nach 30-minütigem Nachrühren betrug der pH-Wert 6,4.

- 15 Der Komposit wurde über ein Membranfilter (0,45 µm Porengröße) abfiltriert und mit VE-Wasser gewaschen, bis die Leitfähigkeit des Filtrats < 100 µS/cm betrug. Nach Trocknung bei 75°C und Desagglomeration in einer Pulvermühle (Starmix) wurden 21 g eines hellbraunen Pulvers erhalten, mit einem durch Redoxtitration ermittelten FeOOH-Gehalt von 63,5 Gew.%.

- 20 Die Prüfung der Farbeigenschaften der auf diese Weise hergestellten Kompositpartikel erfolgte wie in Beispiel 3 beschrieben, allerdings mit den Ausnahmen, dass die Dauer der Dispergierung in der Planeten-Schnellmühle diesmal nur 60 Minuten betrug, und dass die Einwaagemenge so gewählt wurde, dass die Pigmentierungshöhe 5% FeOOH bezogen auf die Summe FeOOH+Lack betrug.

- 25 Abbildungen 9 und 10 demonstrieren die vorteilhaften Eigenschaften des oben beschriebenen Lacks auf Basis der erfindungsgemäßen Kompositpartikel. Die Abbildungen zeigen die diffuse Reflexion der Lackaufstriche auf der schwarzen und weißen Unterlage als Funktion der Wellenlänge.

- 30 Die Reflexion durch diesen Lack auf der schwarzen Unterlage (Abb. 9) ist gering abhängig von der Wellenlänge und liegt bei unter 2,5 % im Bereich zwischen 400 nm und 800 nm. Auf der weißen Unterlage (Abb. 10) steigt die Reflexion von

ca. 1 % bei einer Wellenlänge von 400 nm auf ca. 77 % bei 750 nm. Diese Ergebnisse zeigen das geringe Streu- und hohe Absorptionsvermögen des hochtransparenten Lacks basierend auf den Kompositpartikeln, die geträgerte Eisenoxid-(Goethit-) Pigmente enthalten.

5

Der vorteilhafte Farbeindruck der Kompositpartikel wird anhand von CIELAB-Werten, die mit dem Farbmessgerät Lambda 900 der Fa. Perkin Elmer gemessen wurden, deutlich gemacht (s. Tabelle).

CIELAB-Parameter	Goethitpigment, umhüllt mit Levasilteilchen
L*	67
a*	23
b*	76
x	0,51
y	0,44

10

Beispiel 5

Eine wässrige Dispersion von Nanopartikeln aus Zinn-dotiertem Indiumoxid (ITO),
 (Nanogate GmbH, Saarbrücken, DE) enthält 20 Gew.-% ITO dispergiert in Ethanol.
 4 g des pyrogenen Siliziumoxids Aerosil® 200 (Degussa AG, DE) wurden in 100 g
 Wasser dispergiert und 5 g der ITO-Dispersion bei starkem Rühren hinzugegeben.
 Durch Zentrifugation wurde der Feststoff getrennt und anschließend bei 80°C im
 Vakuumtrockenschrank innerhalb mehrerer Stunden getrocknet. Das so gewonnene
 ITO-Siliziumdioxid-Kompositpulver wurde dann einer Trockenmahlung ausgesetzt.
 Verwendet wurde die in Beispiel 3 beschriebene Mühle Pulverisette® 2 unter den
 dort beschriebenen Bedingungen.

20

Prüfung der Farbeigenschaften des Pigments:

Es wurde eine Lackschicht auf folgende Weise hergestellt: Der Basis-Lack bestand aus einer Mischung von 3500,0 g Alkydharz Alkydal® F 48 (55% Trockenrückstand in 38:7 Testbenzin:Xylol; Bayer AG, DE), 28,7 g 2-Butanonoxim, 55 Gew.-% in Testbenzin, 47,8 g Octa Solingen Calcium 4 basisch (Borchers GmbH, Monheim, DE), 8,1 g Octa Solingen Kobalt 6 B(Borchers GmbH, Monheim, DE), 32,0 g Octa Solingen Zirkonium 6 (Borchers GmbH, Monheim, DE) und 57,7 g Glykolsäure-n-butylester.

- 10 Zur Einarbeitung der Kompositpartikel in den Lack wurde eine Teller-Farbenau-
reibmaschine (Muller), wie in DIN EN ISO 8780-5 (April 1995) beschrieben, ver-
wendet. (JEL 25/53, J. Engelsmann AG, Ludwigshafen, DE). Der wirksame Teller-
durchmesser betrug 24 cm. Die Drehzahl des unteren Tellers betrug ca. 75 min⁻¹.
Durch Einhängen eines 2,5 kg Belastungsgewichtes auf den Belastungsbügel wurde
15 die Kraft zwischen den Tellern auf ca. 0,5 kN eingestellt. Es wurden 300 mg Kom-
positpartikel und 2,00 g Lack in einer Stufe zu 100 Umdrehung nach dem in DIN EN
ISO 8780-5 (April 1995), Abschnitt 8.1, beschriebenen Verfahren dispergiert. Der
Muller wurde geöffnet und der Lack zügig auf dem unteren Teller außerhalb des
Mittelpunktes gesammelt. Anschließend wurden weitere 2,00 g Lack zugesetzt und
20 die Teller zusammengeklappt. Nach zwei Stufen je zu 50 Umdrehungen ohne Bela-
stungsgewicht war die Präparation beendet. Der mit Kompositpartikel gefüllte Lack
wurde mit einem Filmzieher auf einem nicht saugfähigen schwarz - weiß - Karton
aufgestrichen (Nassschichtdicke = 120 µm). Der lackierte Karton (Aufstrich) wurde
dann 12 h bei Raumtemperatur getrocknet. Es wurden diffuse Reflexionsspektren im
25 ultravioletten, sichtbaren sowie im nahen infraroten Spektralbereich aufgenommen.

- Abbildungen 11 und 12 demonstrieren die vorteilhaften Eigenschaften des oben be-
schriebenen Lacks auf Basis der erfindungsgemäßen Kompositpartikel. Die Abbil-
dungen zeigen die diffuse Reflexion der Lackaufstriche auf der schwarzen und wei-
ßen Unterlage als Funktion der Wellenlänge.
- 30

Die Reflexion von Licht durch diesen Lack auf der schwarzen Unterlage (Abb. 11)
ist nahezu unabhängig von der Wellenlänge und liegt bei unter 3 % im Bereich zwi-

schen 400 nm und 800 nm. Auf der weißen Unterlage (Abb. 12) fällt die Reflexion von 90 % bei einer Wellenlänge von 650 nm auf 10 % bei einer Wellenlänge von 1800 nm. Dies zeigt das geringe Streu- und hohe Infrarot-Absorptionsvermögen des hochtransparenten Lacks basierend auf den Kompositpartikeln, die geträgertes Indium-Zinnoxid enthalten.

Beispiel 6

Es wurden Kompositpartikel bestehend aus Eisenoxid-Siliziumdioxidkomposit hergestellt wie in Beispiel 2 erläutert. Das so gewonnene Pulver wurde dann einer Trockenmahlung ausgesetzt. Verwendet wurde die in Beispiel 3 beschriebene Mühle Pulverisette® 2 unter den dort beschriebenen Bedingungen.

Es wurde anschließend eine mit den Kompositpartikeln eingefärbte Kunststoffplatte hergestellt. Als Kunststoff diente ein additivfreies, unstabilisiertes Polycarbonat (Makrolon® 2808 der Bayer AG, Leverkusen) mit einem mittleren Molekulargewicht von ca. 28 000 (M_w nach GPC), Lösungsviskosität: $\eta = 1,28$ (5 g/l Methylenchlorid). 1 g der Kompositpartikel wurde zu 199 g Granulat des Polycarbonat gegeben, um eine 0,5 Gew%ig Mischung zu erhalten. Diese wurde in einen Knetter (Brabender-Knetter) gegeben und bei 230°C 10 min mit einer Drehzahl von 30 U/min geknetet. Das anschließend erkaltete Material wurde dann in einer beheizten Presse (Fa. Weber, Typ PW-20) bei 250°C 7 min. lang aufgeschmolzen und dann mit einem Druck von 200 kN zu kleinen Platten (90 mm x 60 mm x 2 mm) verpresst. Man erhielt auf diese Weise Polycarbonatplatten, die 0,5 Gew% Kompositpartikel bestehend aus ca. 20 Gew% Hämatit und ca. 80 Gew% Siliziumoxid enthielten. Dieses Verhältnis der Anteile Hämatit und Siliziumoxid ist gemäß der in der Beschreibung angegebenen Beziehung $C_{vol} \approx (N_{ma} - N_t)/(N_{pi} - N_t)$ für die Einarbeitung in Polycarbonat optimiert. Diese Probe wird im folgenden als Probe (a) bezeichnet.

Zur Beurteilung der Farbe und Transparenz wurde der Farbwert (nach CIELAB mit Lichtart D65, 10°-Beobachter) und die Trübung (Haze nach ASTM D 1003) der Po-

lycarbonatplatte gemessen. Es ergab sich ein Haze-Wert von 9 %. Der Farbwert beträgt: $L^* = 56,2$; $a^* = 28,7$; $b^* = 63,3$.

Zum Vergleich wurde analog zu Beispiel 2 Kompositpartikel hergestellt, bei denen die Gewichtsverhältnisse zwischen Hämatit und Siliziumoxid (b) ca. 50 Gew% / 50 Gew%, (c) ca. 33 Gew% / 67 Gew % und (d) ca. 10 Gew% / 90 Gew % betrugen. Anschließend wurden diese Kompositpartikel nach der in diesem Beispiel oben angegebenen Methode in Polycarbonat eingearbeitet. Um sicherzustellen, dass der farbgebende Hämatitgehalt in der Polycarbonatprobe in jeweils ähnlicher Menge enthalten ist, betrug der Gehalt an Trägerpigment im Polycarbonat (b) ca. 0,2 Gew%, (c) ca. 0,3 Gew% und (d) ca. 1 Gew%.

Es ergeben sich für Farbwert (nach CIELAB mit Lichtart D65, 10°-Beobachter, Perkin Elmer, Lambda 900) und die Trübung (Haze nach ASTM D 1003) der Polycarbonatplatte folgende Ergebnisse:

Probe	Anteil Hämatit in Trägerpigment (%)	Trägerpigment in Polycarbonat (Gew%)	Haze (%)	L^*	a^*	b^*
a	20	0,5	9	62,2	25,2	56,1
b	50	0,2	70	65,9	19,0	44,9
c	33	0,3	43	65,6	21,9	49,9
d	10	1,0	73	57,0	28,7	63,3

Aus dieser Tabelle geht hervor, dass die Streuwirkung der Probe (a) am geringsten ist, in der das relative Verhältnis von Hämatit und Siliziumoxid in den Kompositpartikeln für das Matrixmaterial Polycarbonat gemäß der obigen mathematischen Beziehung optimal ist.

Beispiel 7

Eine wässrige Dispersion von Nanopartikeln aus Zinn-dotiertem Indiumoxid (ITO), (Nanogate GmbH, Saarbrücken, DE) enthält 20 Gew-% ITO dispergiert in Ethanol.

4 g des pyrogenen Siliziumoxids Aerosil® 200 (Degussa AG, DE) wurden in 100 g Wasser dispergiert und 20 g der ITO-Dispersion bei starkem Rühren hinzugegeben. Durch Zentrifugation wurde der Feststoff getrennt und anschließend bei 80°C im Vakuumtrockenschrank innerhalb mehrerer Stunden getrocknet. Das so gewonnene ITO-Siliziumdioxid-Kompositpulver wurde dann einer Trockenmahlung ausgesetzt. Verwendet wurde die in Beispiel 3 beschriebene Mühle Pulverisette® 2 unter den dort beschriebenen Bedingungen.

Es wurde anschließend eine Kunststoffplatte hergestellt, die die auf diese Weise hergestellten Kompositpartikel enthielten. Als Kunststoff diente ein additivfreies, unstabilisiertes Polycarbonat (Makrolon® 2808 der Bayer AG, Leverkusen) mit einem mittleren Molekulargewicht von ca. 28 000 (M_w nach GPC), Lösungsviskosität: $\eta = 1,28$ (5 g/l Methylenchlorid). 3,2 g der Kompositpartikel wurden zu 196,8 g Granulat des Polycarbonat gegeben, um eine 1,6 Gew%ige Mischung zu erhalten. Diese wurde in einen Knetter (Brabender-Knetter) gegeben und bei 230°C 10 min mit einer Drehzahl von 30 U/min geknetet. Das anschließend erkaltete Material wurde dann in einer beheizten Presse (Fa. Weber, Typ PW-20) bei 250°C 7 min. lang aufgeschmolzen und dann mit einem Druck von 200 kN zu kleinen Platten (90 mm x 60 mm x 2 mm) verpresst. Man erhielt auf diese Weise Polycarbonatplatten, die 1,6 Gew% Kompositpartikel bestehend aus ca. 50 Gew% ITO und ca. 50 Gew% Siliziumoxid enthielten. Dieses Verhältnis der Anteile Hämatit und Siliziumoxid ist gemäß der in der Beschreibung angegebenen Beziehung $C_{vol} \approx (N_{ma} - N_B)/(N_{pi} - N_B)$ für die Einarbeitung in Polycarbonat optimiert.

Zur Beurteilung der Transparenz und des IR-Absorptionsvermögens wurde die Transmission und die Trübung (Haze nach ASTM D 1003) der Polycarbonatplatte gemessen. Es ergab sich ein Haze-Wert von 10 %. Die Transmission der Platte ist in Abbildung 13 dargestellt. Die Transmission steigt vom UV-Bereich kommend auf über 70 % bei einer Wellenlänge von 630 nm an und fällt bei 1200 nm auf unter 3,5 % ab. Dies demonstriert die hohe Transparenz der Polycarbonatscheibe im sichtbaren Spektralbereich und das hohe Absorptionsvermögen im nahen IR-Bereich. Eine solche Scheibe eignet sich deshalb gut für einen Einsatz als Wärmeschutzscheibe.

Beispiel 8

2,25 g Eisen(II)oxalat-Dihydrat wurde in 29,3 g Wasser gelöst. 4g Aerosil® 200
5 (Degussa-Hüls AG, DE) wurden vorgelegt und die Eisenoxalatlösung zugegeben.
Der Feststoff wurde 12 h bei 100°C getrocknet und anschließend während 10 h bei
500°C in Luft erhitzt, was zu Zersetzung des Eisenoxalats und Bildung von Eisen-
oxidpartikeln führte. Das so gewonnene Eisenoxid-Siliziumdioxid-Kompositpulver
wurde dann einer Trockenmahlung ausgesetzt. Verwendet wurde die in Beispiel 3
10 beschriebene Mühle Pulverisette® 2 unter den dort beschriebenen Bedingungen.

Die Prüfung der Farbeigenschaften des Pigments erfolgte wie in Beispiel 5 beschrieben.

15 Abbildungen 14 und 15 demonstrieren die vorteilhaften Eigenschaften des oben beschriebenen Lacks auf Basis der erfindungsgemäßen Kompositpartikel. Die Abbildungen zeigen die diffuse Reflexion der Lackaufstriche auf der schwarzen und weißen Unterlage als Funktion der Wellenlänge.

20 Die Reflexion durch diesen Lack auf der schwarzen Unterlage (Abb. 14) zeigt eine nur leichte Abhängigkeit von der Wellenlänge und liegt bei unter 14 % im Bereich zwischen 400 nm und 800 nm. Auf der weißen Unterlage (Abb. 15) steigt die Reflexion von unter 2 % bei einer Wellenlänge von 400 nm auf über 75 % bei 720 nm. Dies zeigt das geringe Streu- und hohe Absorptionsvermögen des transparenten
25 Lacks basierend auf dem geträgerten Eisenoxidpigment.

Beispiel 9

30 Zum Vergleich mit den über Mischung von Dispersionen hergestellten Kompositen oder dem durch Zersetzung von Eisenoxalat unter der Anwesenheit von Siliziumdioxidpartikeln hergestellten System wurde über Sol-Gel-Methoden ein Eisenoxid-

/Siliziumdioxidhaltiger Feststoff hergestellt, bei dessen Synthese beide Substanzen durch Reaktion aus Vorläufern entstehen.

Die Methode zur Herstellung wird in der Literatur beschrieben (G. Concas, G. Ennas, D. Gatteschi, A. Musinu, G. Piccaluga, C. Sangregorio, G. Spano, J. L. Stanger, D. Zedda, Chem. Mater. 1998, 10, 495). 5,7 g Eisennitrat Nonahydrat wurde in 18,4 g Wasser gelöst. 20,8 g Tetraethoxysilan (TEOS) wurde in 17,7 g Ethanol gelöst. Die Eisennitratlösung wurde vorgelegt und die TEOS-Lösung unter Rühren hinzu gegeben. Nach einer Stunde Rühren lag der pH-Wert bei 0,9. Das transparente, gelbe Sol wurde in einen Kunststoffbecher eingegossen und 9 Tage an der Luft gelagert. Das so gebildete, feste Gel wurde dann nacheinander zwei Tage bei 60°C, zwei Tage bei 80°C und anschließend zwei Tage bei 100°C getrocknet. Danach wurde die Probe über Nacht bei 800°C kalziniert (an Luft getempert).

Das so gewonnene Eisenoxid-Siliziumdioxid-Komposit wurde dann einer Trockenmahlung ausgesetzt. Verwendet wurde die in Beispiel 3 beschriebene Puerisette® 2 unter den dort beschriebenen Bedingungen. Die Mahldauer betrug auch hier 30 Minuten.

Die Prüfung der Farbeigenschaften der Kompositpartikel erfolgte, wie in Beispiel 3 beschrieben wurde.

Abbildungen 16 und 17 demonstrieren die vorteilhaften Eigenschaften des oben beschriebenen Lacks auf Basis der erfindungsgemäßen Kompositpartikel. Die Abbildungen zeigen die diffuse Reflexion der Lackaufstriche auf der schwarzen und weißen Unterlage als Funktion der Wellenlänge.

Die Reflexion durch diesen Lack auf der schwarzen Unterlage (Abb. 16) ist nahezu unabhängig von der Wellenlänge und liegt bei unter 2,5 % im Bereich zwischen 400 nm und 800 nm. Auf der weißen Unterlage (Abb. 17) steigt die Reflexion von unter 10 % bei einer Wellenlänge von 400 nm auf über 90 % bei 800 nm. Dies zeigt das geringe Streu- und hohe Absorptionsvermögen des hochtransparenten Lacks basierend auf den Kompositpartikeln, die geträgertes Eisenoxidpigment enthalten.

Vergleichsbeispiel:

- 5 Zur Demonstration der Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Kompositpartikel wurde analog zu Beispiel 1 und 2 ein Lack auf Basis des Eisenoxidpigments hergestellt, allerdings ohne dass die Pigmentpartikel auf Trägerpartikel aufgebracht wurden.

Die Herstellung der Eisenoxiddispersion erfolgte wie in Beispiel 1 beschrieben.

10

Durch diese Einarbeitung des nicht geträgerten Pigments in den Lack erhält man eine trübe Schicht und einen stumpfen Farbton. In Abbildungen 18 und 19 wird die Reflexion einer solchen Lackschicht auf schwarzem bzw. weißem Untergrund gezeigt. Diese zum Vergleich dargestellten Messkurven zeigen eine höhere Reflexion des Lacks auf der schwarzen Unterlage (Abb. 18), die durch die erhöhte Streuwirkung der agglomerierten Pigmente verursacht wird. Dagegen fällt die Reflexion des Lacks von der weißen Unterlage deutlich geringer aus, gleichbedeutend mit einem stumpferen Farbton (Abb. 19). Die Messkurven belegen den deutlichen Vorteil bezüglich der Farbeigenschaften für den Lack, der die erfindungsgemäßen Kompositpartikel enthält. In der folgenden Tabelle werden die CIELAB-Werte, die mit dem Farbmessgerät Lambda 900 der Fa. Perkin Elmer gemessen wurden, im Vergleich dargestellt.

15
20

CIELAB-Parameter	nicht geträgertes Eisenoxid-Hämatit	Eisenoxid-Hämatit geträgert auf Aerosil® 200	Eisenoxid-Hämatit Geträgert auf Levasil® 300/30
L*	50	65	58
a*	37	38	39
b*	53	72	76
x	0,54	0,55	0,56
y	0,39	0,41	0,42

25

Patentansprüche:

- 5 1. Kompositpartikel, die anorganische und/oder organische Pigmentteilchen einer Primärteilchengröße von durchschnittlich 1 nm bis 100 nm, bevorzugt zwischen 1 nm und 50 nm, enthalten, die auf festen anorganischen oder organischen farblosen Trägerpartikeln einer Primärpartikelgröße von durchschnittlich 1 nm bis 200 nm haften, dadurch gekennzeichnet, dass die Pigmentprimärteilchen im wesentlichen nicht mit anderen Pigmentteilchen agglomeriert sind und im wesentlichen einen bestimmten Mindestabstand zueinander haben, wobei dieser Abstand in der Regel mindestens ein Viertel des Partikeldurchmessers betragen soll.
- 10
- 15 2. Kompositpartikel, die anorganische und/oder organische Pigmentteilchen einer Primärteilchengröße von durchschnittlich 1 nm bis 100 nm, bevorzugt zwischen 1 nm und 50 nm, enthalten, die mit einer partikulären oder festen, anorganischen oder organischen Schicht umhüllt sind, wobei die Schichtdicke der Hülle in der Regel mindestens ein Achtel des Pigmentprimärpartikeldurchmessers beträgt.
- 20
- 25 3. Kompositpartikel, die Agglomerate von anorganischen und/oder organischen Pigmentteilchen mit einer Primärteilchengröße von durchschnittlich 1 nm bis 100 nm, bevorzugt zwischen 1 nm und 50 nm, enthalten, wobei diese Agglomerate auf festen anorganischen oder organischen farblosen Trägerpartikeln einer Primärpartikelgröße von durchschnittlich 1 nm bis 200 nm haften, dadurch gekennzeichnet, dass die Agglomerate der Pigmentteilchen untereinander im wesentlichen kleiner als 100 nm sind, vorzugsweise kleiner als 50 nm, und in der Regel auf einem bestimmten Mindestabstand zueinander stehen, wobei dieser in der Regel ein Viertel des Agglomeratdurchmessers beträgt.
- 30

4. Kompositpartikel, die Agglomerate aus anorganischen und/oder organischen Pigmentteilchen einer Primärteilchengröße von durchschnittlich 1 nm bis 100 nm, bevorzugt zwischen 1 nm und 50 nm, enthalten, wobei diese Agglomerate im Durchschnitt kleiner als 100 nm und mit einer partikulären oder festen, anorganischen oder organischen Schicht umhüllt sind, die in der Regel eine Gesamtschichtdicke von mindestens ein Achtel des Agglomeratdurchmessers aufweist.
5. Kompositmaterial, dadurch gekennzeichnet, dass es Kombinationen von Kompositpartikeln gemäß Ansprüchen 1 bis 4 aus verschiedenen anorganischen und organischen Typen von Pigmentteilchen mit einer Primärpartikelgröße von durchschnittlich 1 nm bis 100 nm enthält.
6. Kompositmaterial, dadurch gekennzeichnet, dass es Kombinationen von Kompositpartikeln gemäß Ansprüchen 1 und 3 aus verschiedenen anorganischen oder organischen, farblosen Typen von Trägerpartikelmaterialien mit einer Primärpartikelgröße von durchschnittlich 1 nm bis 200 nm enthält.
7. Kompositmaterial, dadurch gekennzeichnet, dass es Kombinationen von Kompositpartikeln gemäß Ansprüchen 2 und 4 aus verschiedenen anorganischen oder organischen, farblosen Materialien für die Umhüllungsteilchen enthält.
8. Kompositmaterial gemäß Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es anorganische Pigmente enthält aus der Gruppe der Oxide, Nitride, Phosphide und Sulfide von Metallen und Halbleitern, Aluminaten, Eisenoxiden und -oxidhydroxiden, Chromoxiden, Cadmiumsulfid, Cadmiumselenid, Cadmiumsulfoselenid, Bismutvanadat, Chromatpigmenten, Ultramarinpigmenten, Eisenblaupigmenten und Mischphasenpigmenten.

- 5
9. Kompositmaterial gemäß Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es Primärteilchen enthält, die Infrarotstrahlung aus dem nahen bzw. solaren Infrarotbereich absorbiert.
- 10
10. Kompositmaterial gemäß Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es anorganische Pigmente enthält aus der Gruppe der dotierten Materialien.
- 15
11. Kompositmaterial gemäß Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Träger- oder Umhüllungsmaterialien einen im sichtbaren Spektralbereich reellen Brechungsindex zwischen 1,3 und 1,9 besitzen.
- 20
12. Verwendung von dem Kompositmaterial gemäß Ansprüchen 1 bis 10 zum Zweck der transparenten Farbgebung oder Lichtabsorption, dadurch gekennzeichnet, dass die Matrix, in die das Kompositmaterial eingebracht wird, ein Brechungsindex besitzt, das um weniger als 0,3 Einheiten von dem des Kompositmaterials abweicht.
- 25
13. Oberflächenbeschichtungen enthaltend Kompositmaterial gemäß Ansprüchen 1 bis 11.
- 30
14. Kunststoffe enthaltend Kompositmaterial gemäß Ansprüchen 1 bis 11.
15. Mit Beschichtungen gemäß Anspruch 13 beschichtete Substrate.

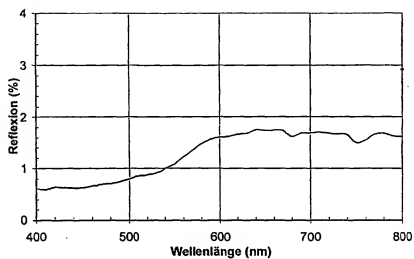


Abbildung 1

5

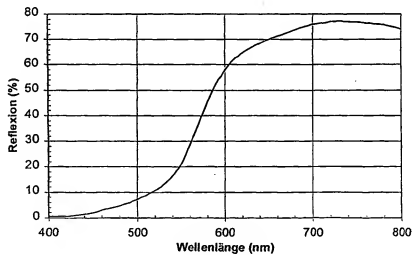


Abbildung 2

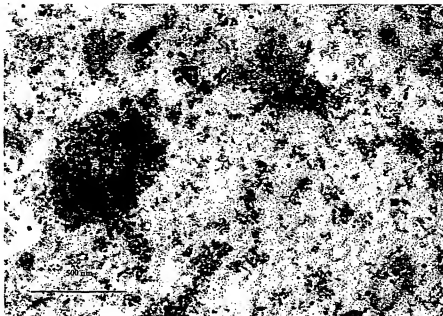
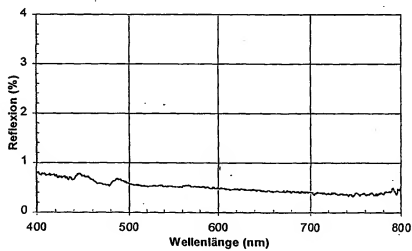


Abbildung 3



5 Abbildung 4

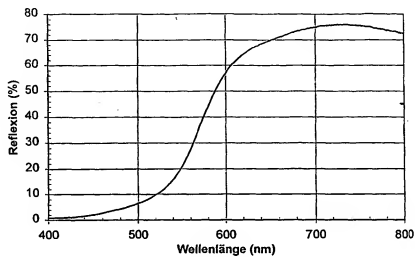


Abbildung 5

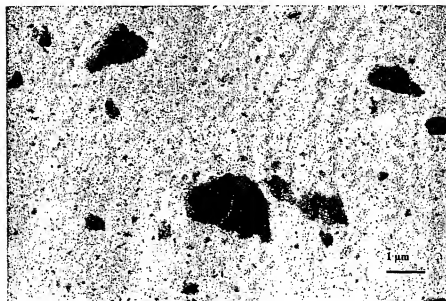


Abbildung 6

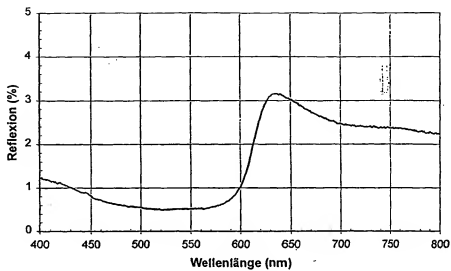


Abbildung 7

5

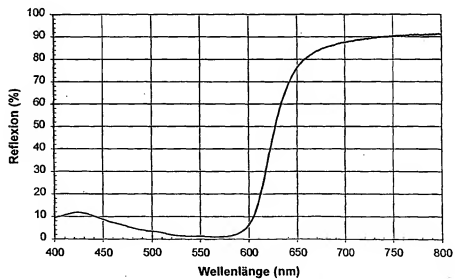


Abbildung 8

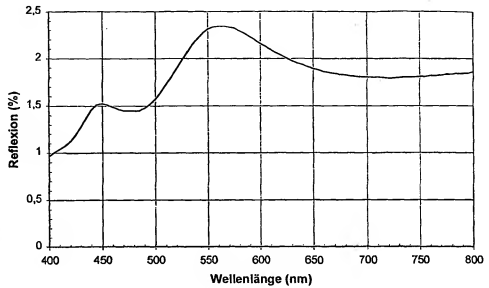
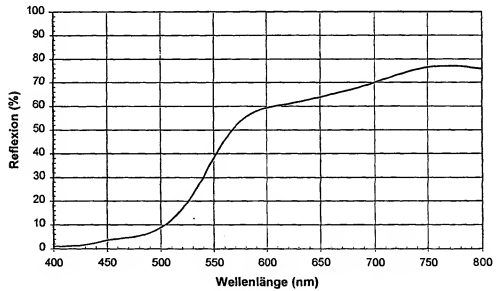


Abbildung 9



5 Abbildung 10

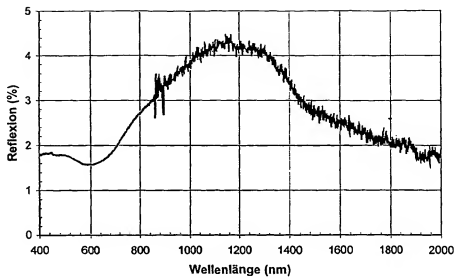
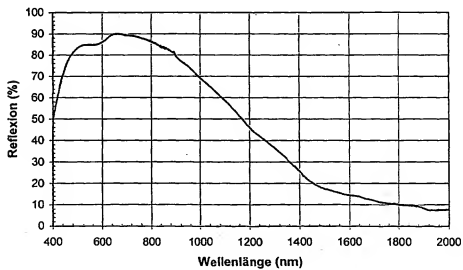


Abbildung 11



5 Abbildung 12

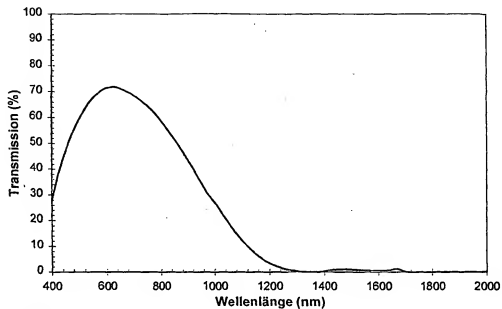


Abbildung 13

5

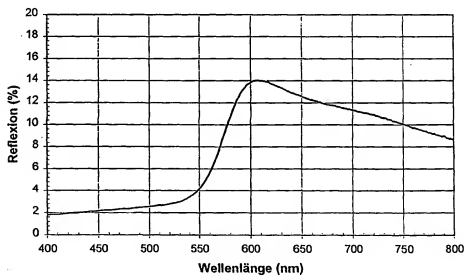


Abbildung 14

10

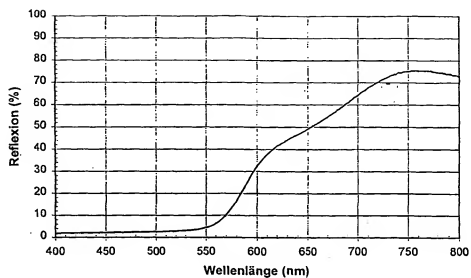


Abbildung 15

5

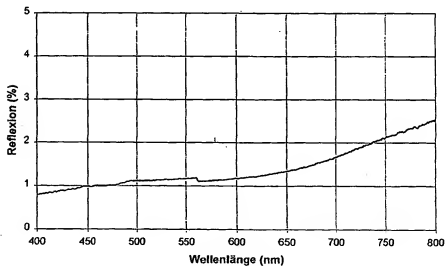


Abbildung 16

10

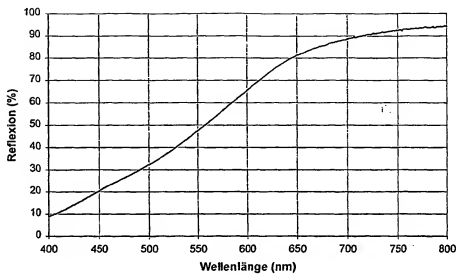


Abbildung 17.

5

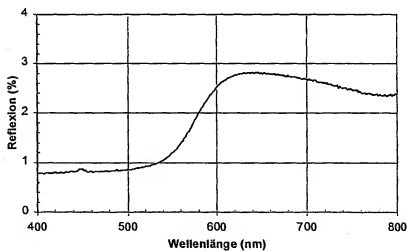


Abbildung 18

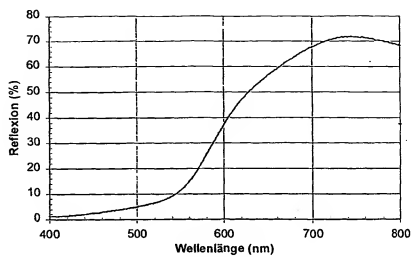


Abbildung 19